

Redispersionspulver-Zusammensetzung mit abbindebeschleunigender Wirkung

Die Erfindung betrifft in Wasser redispergierbare Polymerpul-
ver-Zusammensetzungen mit abbindebeschleunigender Wirkung,
Verfahren zu deren Herstellung, und die Verwendung dieser Pul-
ver in hydraulisch abbindenden Systemen.

Polymerisate auf Basis von Vinylester, Vinylchlorid, (Meth)-
acrylatmonomeren, Styrol, Butadien und Ethylen werden vor al-
lem in Form deren wässriger Dispersionen oder in Wasser re-
dispergierbarer Polymerpulver in vielerlei Anwendungen, bei-
spielsweise als Beschichtungsmittel oder Klebemittel für die
unterschiedlichsten Substrate eingesetzt. Zur Stabilisierung
dieser Polymerisate werden Schutzkolloide oder niedermolekula-
re oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt. Als Schutzkol-
loide werden in der Regel Polyvinylalkohole eingesetzt.

Diese Produkte finden insbesondere Verwendung als Bindemittel
in hydraulisch abbindenden Klebstoffen wie in Fliesenklebern
auf Basis von Zementen oder Gips.

Der Werkstoff Beton ist ein sehr vielseitiger Werkstoff dessen
Eigenschaften durch eine Vielzahl von Parametern gesteuert
werden können. Wichtige Eigenschaften sind unter anderem die
Verarbeitbarkeit über die Zeit und die Festigkeit (Früh- und
Endfestigkeit) des Betons. Durch die ablaufende Hydratation
der Masse nimmt die Verarbeitbarkeit mit der Zeit ab. Um die-
sem Effekt entgegenzusteuern kann entweder mehr Wasser oder
sogenannter Verflüssiger bzw. Superplasticizer zugesetzt wer-
den. Beides führt aber dazu, dass Anfangs- und Endfestigkeit
des Betons nachteilig beeinflusst werden. Um diese Nachteile
zu kompensieren werden sogenannte Beschleuniger oder Frühfes-
tigkeitsentwickler zugesetzt, die zu einer höheren Anfangs-
und Endfestigkeit führen.

In der EP-A 1136507 werden tertiäre Alkanolamine als dem Fach-
mann schon lange bekannte Beschleuniger beschrieben. Nachtei-

lig ist, dass diese Verbindungen sehr aktive Nukleophile sind und daher die Estergruppen im meist eingesetzten kunststoffhaltigen Bindemittel, auf Basis von Vinylacetat-Ethylen- oder Styrol-Acrylsäureester-Mischpolymerisaten, verseifen und die
5 Wirksamkeit der Bindemittel zerstören. In der EP- A 1136507 werden die Alkanolamine daher aufwendig an ein Polymerrückgrat angebunden.

Die EP-A 1167317 beschreibt die Verwendung von Alkalihydroxi-
10 den, Alkalicarbonaten, Erdalkalichloriden und insbesondere von Aluminiumsalzen als Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger für Beton. Nachteilig bei der Beschleunigung der Zementabbindeung mittels dieser Verbindungen ist allerdings die Abnahme der mechanischen Festigkeit.

15 Es bestand daher die Aufgabe, ein Mittel zur Beschleunigung der Abbindeung von hydraulisch abbindenden Systemen zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Stands der Technik vermeidet und zu verbesserter Festigkeit im ausgehärteten Mörtel führt.

Gegenstand der Erfindung sind in Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen mit abbindebeschleunigender Wirkung auf der Basis von Homo- oder Mischpolymerisaten von einem
25 oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide, einem oder mehreren Schutzkolloiden, gegebenenfalls Antiblockmittel, dadurch gekennzeichnet, dass ein
30 oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Alkalisalze und Erdalkalisalze von anorganischen oder organischen Säuren enthalten sind.

35 Bevorzugt werden die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze. Bevorzugte anorganische Gegenionen sind Carbonat-, Chlorid-, Sulfat-, Nitrat- und Phosphat-Ion. Bevorzugte organische Gegenionen sind Carboxylatgruppen, welche sich

von Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen ableiten, wie Formiat-, Acetat-, Propionat- und Butyrat-Ion. Besonders bevorzugt werden die Calciumsalze. Am meisten bevorzugt werden die Calciumsalze von Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Calciumformiat, Calciumacetat.

Für das Basispolymerisat geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9R oder VeoVa10R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Beispiele für Olefine und Diene sind Ethylen, Propylen und 1,3-Butadien. Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol. Ein geeignetes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basispolymerisats, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester, sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethyle-

nisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME),
5 N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxid-funktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comomere,
10 wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy- und Ethoxypropylenglykoether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen,
15 beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

Beispiele für geeignete Homo- und Mischpolymerisate sind Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate.

30 Bevorzugt werden Vinylacetat-Homopolymerisate; Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-% Ethylen;

Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylpropionat, Vinyl Laurat, Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11;

Mischpolymerisate von Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; und

5 Mischpolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyl Laurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 11 C-Atomen, sowie 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;
10 Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid; wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

Bevorzugt werden auch (Meth)acrylsäureester-Polymerisate, wie Mischpolymerisate von n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat oder Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat
20 und/oder 2-Ethylhexylacrylat;
Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat;
Vinylacetat-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat,
25 Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen;
Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate;
wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in
30 Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur Tg von -50°C bis +50°C, vorzugsweise -30°C
35 bis +40°C resultiert. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels

der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:
$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$$
, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glas-
5 übergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. Tg-Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Die Herstellung der Homo- und Mischpolymerisate erfolgt nach
10 dem Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren, vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C beträgt. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren
15 wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die
20 Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid,
25 t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im
30 allgemeinen in einer Menge von 0.001 bis 0.02 Gew.-%, vorzugsweise 0.001 bis 0.01 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformalde-

hydsulfoxyate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfonat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt im allgemeinen 0.001 bis 0.03 Gew.-%, vorzugsweise 0.001 bis 0.015 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd.

Geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole; Polyvinylacetate; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere.

Bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%, insbesondere teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Bevorzugt sind auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat,

Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie
5 Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylalkohols. Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

10 Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Schutzkolloide
15 sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich und werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt.

20 Wird in Gegenwart von Emulgatoren polymerisiert, beträgt deren Menge 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im
25 hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen
oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpoliglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.
30

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden,
35 im allgemeinen durch mit Redoxkatalysator initiiertter Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten

Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden. Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

5

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

10

15

In der Regel wird die Verdüsungshilfe (Schutzkolloid) in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Das heißt die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt werden 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil eingesetzt.

20

25

30

35

Geeignete Verdüsungshilfen sind teilverseifte Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt werden keine weiteren Schutzkolloide als Polyvinylalkohole als Verdüsungshilfe eingesetzt, wobei die als Schutzkolloide be-

vorzugten Polyvinylalkohole auch bevorzugt als Verdüsungshilfe eingesetzt werden.

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 μ m.

Die Viskosität der zu verdüsenden Speise wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, dass ein Wert von < 500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 250 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu verdüsenden Dispersion beträgt > 35 %, bevorzugt > 40 %.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Verdüsung weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene, Bestandteile von Dispersionspulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel.

Zur Herstellung der Polymerpulver-Zusammensetzung wird die abbindebeschleunigende Komponente unmittelbar vor der Sprühtrocknung zur entsprechenden Polymerdispersion zugegeben und anschließend verdüst. Gegebenenfalls kann die abbindebeschleunigende Komponente auch nach der Trocknung in Pulverform zugegeben werden. Vorzugsweise enthält das Redispersionspulver 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% der abbindebeschleunigenden Komponente, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerpulver-Zusammensetzung.

Die in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen können in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemischen Produkten, gegebenenfalls in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips und Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, insbesondere Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und Farben. Bevorzugte Anwendungsgebiete sind Spritzmörtel und Spritzbeton für Bauwerke des Hoch- und Tiefbaues sowie der Auskleidung von Tunnelwänden.

Mit dem erfindungsgemäßen Mittel erhält man Additive, welche die Zementabbindung wirksam beschleunigen, ohne dass die mechanische Festigkeit des fertigen Mörtels abnimmt. Darüberhinaus hat der Anwender den Vorteil, dass er an der Baustelle, bei Modifizierung des Mörtels mit Redispersionspulver, eine Komponente weniger handhaben muß.

Beispiele:

Dispersion:

Als Dispersion wird eine polyvinylalkoholstabilisierte Dispersion eines Copolymeren aus Vinylacetat und Ethylen verwendet. Die Herstellung erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden der Emulsionspolymerisation. Zur Stabilisierung wurden 10 Gew.-% einer Polyvinylalkoholes mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas verwendet. Die Copolymerzusammensetzung betrug 92 Gew.-% Vinylacetat und 8 Gew.-%-Ethylen.

Pulver:

Die Pulver wurden durch Sprühtrocknung der genannten Dispersion unter Zusatz des jeweiligen Beschleunigers und 8 Gew.-% eines Polyvinylalkoholes mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas hergestellt.

Die Dispersion wurde dann mittels Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüsungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft, die gebildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver wurde
5 mit 10 Gew.-% handelsüblichem Antiblockmittel (Calcium-Magnesium-Carbonat) versetzt.

Beschleuniger:

CaAc = Calciumacetat

10 CaFo = Calciumformiat

CaNi = Calciumnitrat

AmSu = Ammoniumaluminiumsulfat (Vergleich)

AlSu = Aluminiumsulfat (Vergleich)

AlAc = Aluminiumacetat (Vergleich)

15 CaPh = Calciumphosphat

LiCo = Lithiumcarbonat

NaAc = Natriumacetat

NaFo = Natriumformiat

KAc = Kaliumacetat

20 KFo = Kaliumformiat

LiAc = Lithiumacetat

Ausprüfung:

Die erhaltenen Pulver wurden auf ihre Pulvereigenschaften und
25 auf die Wirksamkeit des Beschleunigers im Beton überprüft.

Rieselfähigkeit RF:

Die Rieselfähigkeit wurde nur optisch über die Ausbildung des Schüttkegels beurteilt.

30

Bestimmung der Blockfestigkeit BF:

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf
35 Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1-3 = sehr gute Blockstabilität

4-6 = gute Blockstabilität

7-8 = befriedigende Blockstabilität

9-10 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Bestimmung des Absitzverhaltens RA:

Das Absitzverhalten der Redisdispersion dient als Maß für die Redispersierbarkeit der Pulvers. Die Redisdispersionen wurden 50 %ig in Wasser durch Einwirkung von starken Scherkräften erzeugt.

Das Absitzverhalten wurde dann an verdünnten Redisdispersionen (0.5 % Festgehalt) bestimmt, und dazu 100 ml dieser Dispersion in eine graduierte Röhre gefüllt, und die Absitzhöhe an Feststoff gemessen. Die Angabe erfolgt in mm Absitz nach 24 Stunden. Werte größer 7 zeigen eine unzureichende Redisdispersion des Pulvers an.

Die Ergebnisse der Prüfung der Rieselfähigkeit RF, der Blockfestigkeit BF und des Absitzverhaltens RA der Redisdispersionspulver sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Bestimmung der Haftzugfestigkeiten eines mit den Redisdispersionspulvern modifizierten, zementären Fliesenklebers:

Die Haftzugfestigkeiten im Fliesenkleber wurden in folgender Rezeptur überprüft (3 % Polymeranteil):

Quarzsand	565 Teile
Portlandzement	400 Teile
Cellulose	5 Teile
Redisdispersionspulver	30 Teile

Es wurden die Haftzugfestigkeiten nach 3 Lagerbedingungen bestimmt:

28T: 28 Tage Trockenlagerung
 7T/21N: 7 Tage trocken/21 Tage nass (Nasslagerung)
 14T/14TS+70°C/1T: Wärmelagerung

Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5 Tabelle 1:

Beispiel	Additiv	Menge Gew. %	RF	BF	RA
1	CaAc	10	gut	2	0.3
2	CaAc	5	gut	2.5	0.4
3	CaNi	5	gut	2.5	0.8
4	CaFo	10	gut	2.5	0.5
5	CaNi	10	gut	2.5	0.4
6	CaFo	5	gut	2.5	0.8
V7	AmSu	5	gut	2	3.8
V8	AlSu	10	gut	5	6.5
V9	AlAc	5	gut	3.5	4
10	CaFo	10	gut	2.5	0.4
11	CaAc	10	gut	2	0.8
12	CaFo	10	gut	2.5	1.8
13	CaAc	10	gut	2.5	0.2
14	CaPh	5	gut	2	1.3
15	LiCo	10	gut	2	0.2
16	NaAc	5	gut	2	0.2
17	NaAc	10	gut	2	0.2
18	NaFo	5	gut	2.5	0.3
19	KAc	5	gut	3	0.4
20	KFo	5	gut	3	0.4
21	KFo	10	gut	3	0.2
22	NaFo	10	gut	2.5	0.1
23	LiAc	10	gut	4	0.1
V24	ohne	0	gut	4	0.5

10 Aus den Daten ist zu erkennen, dass die Pulvereigenschaften bei Modifizierung mit den erfindungsgemäßen Additiven nicht negativ beeinflusst werden, im Gegensatz bei Modifizierung gemäß der Vergleichsbeispiele 7 bis 9. Rieselfähigkeit, Blockstabilität und Redispergierbarkeit bleiben im wesentlichen unverändert.

Tabelle 2:

Beispiel	28T N/mm ²	7T/21N N/mm ²	14T/14TS+70/1T N/mm ²
1	1.98	0.63	1.42
2	1.89	0.62	1.46
3	1.82	0.64	1.7
4	1.95	0.77	1.57
5	2.01	0.63	1.58
6	1.96	0.62	1.47
V7	2.13	0.64	1.46
V8	1.77	0.81	1.57
V9	1.84	0.66	1.51
10	1.84	0.84	1.64
11	1.91	0.83	1.6
12	2.11	0.83	1.51
13	2.04	0.78	1.44
14	1.53	0.72	1.39
15	1.79	0.78	1.40
16	1.66	0.87	1.49
17	1.83	0.80	1.40
18	1.97	0.83	1.39
19	1.66	0.68	1.37
20	1.65	0.72	1.47
21	1.7	0.71	1.42
22	1.95	0.83	1.76
23	2.04	0.64	1.50
V24	1.63	0.57	1.36

- 5 Die positive Auswirkung auf die Haftzugfestigkeit, insbesondere nach Nasslagerung, sind deutlich sichtbar.

Patentansprüche:

1. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen mit abbindebeschleunigender Wirkung auf der Basis von
5 Homo- oder Mischpolymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine,
10 Diene und Vinylhalogenide, einem oder mehreren Schutzkolloiden, gegebenenfalls Antiblockmittel, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Alkalisalze und Erdalkalisalze von anorganischen oder organischen Säuren enthalten sind.
15
2. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze mit einem anorganischen Gegenion aus der
20 Gruppe umfassend Carbonat-, Chlorid-, Sulfat-, Nitrat- und Phosphat-Ion, oder mit einem organischen Gegenion aus der Gruppe umfassend Carboxylatgruppen, welche sich von Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen ableiten, enthalten sind.
25
3. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Calciumsalze von Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten sind.
30
4. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Homo- oder Mischpolymerisate Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen,
35 Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolyme-

risate von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate, eingesetzt werden.

- 5 5. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid teilverseifte oder vollverseifte, gegebenenfalls hydrophob modifizierte, Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015), eingesetzt werden.
- 10 6. In Wasser redispergierbare Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die abbindebeschleunigende Komponente in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pulver-Zusammensetzung, enthalten ist.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die abbindebeschleunigende Komponente unmittelbar vor der Sprühtrocknung zur entsprechenden Polymerdispersion zugegeben wird oder nach 20 der Trocknung in Pulverform zugegeben wird.
- 25 8. Verwendung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6 in bauchemischen Produkten, in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen, Gips und Wasserglas.
- 30 9. Verwendung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6 für die Herstel-

lung von Baukleber, Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und Farben.

- 5 10. Verwendung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6 für Spritzmörtel und Spritzbeton für Bauwerke des Hoch- und Tiefbaues sowie der Auskleidung von Tunnelwänden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B40/00 C04B24/24 C04B24/04 C04B28/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 31 515 A (HOECHST AG) 27 February 1997 (1997-02-27) claim 9; examples 1,3,5	1,2,5,8
X	US 5 753 733 A (ADLER KLAUS ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 1, line 20 - line 22; example 1	1-4,6-9
A	US 3 303 147 A (ELDEN HOWARD S) 7 February 1967 (1967-02-07) column 3, line 17 - line 26 claim 4	1-10

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

07/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US", CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US XP000494034 ISSN: 0009-2258 abstract</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19531515	A	27-02-1997	DE 19531515 A1	27-02-1997
			AT 192757 T	15-05-2000
			DE 59605168 D1	15-06-2000
			EP 0761697 A2	12-03-1997
			ES 2147875 T3	01-10-2000
			JP 9136910 A	27-05-1997
			US 6331587 B1	18-12-2001
US 5753733	A	19-05-1998	DE 4402408 A1	03-08-1995
			AT 159271 T	15-11-1997
			AU 681747 B2	04-09-1997
			AU 1456995 A	15-08-1995
			CA 2182202 A1	03-08-1995
			CN 1139945 A ,B	08-01-1997
			DE 59500807 D1	20-11-1997
			WO 9520626 A1	03-08-1995
			EP 0741759 A1	13-11-1996
			FI 962900 A	19-07-1996
			JP 3060316 B2	10-07-2000
			JP 9501983 T	25-02-1997
			KR 197341 B1	15-06-1999
US 3303147	A	07-02-1967	NONE	

PCT/EP2004/002210

IPK 7 C04B40/00 C04B24/24 C04B24/04 C04B28/04

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

IPK 7 C04B

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

1,2,5,8

1-4, 6-9

1-10

-/-

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

07/06/2004

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002210

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US", CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US XP000494034 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung</p>	1-10

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19531515	A	27-02-1997	DE 19531515 A1	27-02-1997
			AT 192757 T	15-05-2000
			DE 59605168 D1	15-06-2000
			EP 0761697 A2	12-03-1997
			ES 2147875 T3	01-10-2000
			JP 9136910 A	27-05-1997
			US 6331587 B1	18-12-2001
US 5753733	A	19-05-1998	DE 4402408 A1	03-08-1995
			AT 159271 T	15-11-1997
			AU 681747 B2	04-09-1997
			AU 1456995 A	15-08-1995
			CA 2182202 A1	03-08-1995
			CN 1139945 A , B	08-01-1997
			DE 59500807 D1	20-11-1997
			WO 9520626 A1	03-08-1995
			EP 0741759 A1	13-11-1996
			FI 962900 A	19-07-1996
			JP 3060316 B2	10-07-2000
			JP 9501983 T	25-02-1997
			KR 197341 B1	15-06-1999
US 3303147	A	07-02-1967	KEINE	